

Chloride, Nitrate und Schwefelsäure beschleunigen die Reaktion nicht¹¹⁾. Dagegen ist die katalytische Wirkung der Sulfate namentlich des Kaliumsulfats sehr stark. Perchlorate, Phosphate und Phosphorsäure beschleunigen zwar die Zersetzung, doch ist in diesen Fällen die Chloroform-Hydrolyse so stark, daß von einer Auswertung abgesehen werden muß. Die katalytische Wirkung ist von der Konzentration der einzelnen Substanzen abhängig, und zwar wächst die Geschwindigkeitskonstante mit der Elektrolyt-Konzentration.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten angegeben. Die hohe Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmessung mit visueller Beobachtung¹²⁾ gestattet es, in gepufferten Lösungen die Geschwindigkeit der Ester-Verseifung zu bestimmen. Die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur und vom p_H -Wert wird bestätigt und außerdem der starke katalytische Einfluß von Leber-Esterase auf die Spaltung des Buttersäure-methylesters gezeigt. — Der monomolekulare Verlauf der Verseifung in gepufferten Lösungen wird durch den Katalysator in eine Reaktion „nullter“ Ordnung verwandelt. Neben der Ester-Verseifung wird die Anwendbarkeit der Methode auch durch die Messung der Geschwindigkeit der Trichlor-essigsäure-Spaltung gezeigt. Der beschleunigende Einfluß von Sulfaten auf diese Reaktion wird festgestellt.

235. A. Pongratz und E. Eichler: Über die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf aromatische, mehrkernige Kohlenwasserstoffe (I. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Graz.]
(Eingegangen am 25. April 1936.)

A. Töhl und O. Eberhardt¹⁾ haben vor geraumer Zeit den Verlauf der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Benzol und eine Reihe seiner Homologen sowie auf Naphthalin, als Beispiel eines mehrkernigen Kohlenwasserstoffes, studiert und festgestellt, daß je nach den Versuchsbedingungen und der Natur des aromatischen Systems chlor-substituierte Kohlenwasserstoffe oder Sulfonsäurechloride bzw. Sulfone, letztere dank der Säurechlorid-Natur des Sulfurylchlorids, gebildet werden.

Selbst das Benzol gibt bei An- oder Abwesenheit von Jod mit Sulfurylchlorid auf Temperaturen um 170° erhitzt Monochlor-benzol; bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entsteht Benzolsulfonsäurechlorid oder Diphenylsulfon als Ergebnis der Friedel-Craftsschen Reaktion.

Uns interessierte namentlich die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf mehrkernige, aromatische Systeme bei Abwesenheit von Katalysatoren, es schien uns aber die Anwendung so hoher Temperaturen für unsere Zwecke

¹¹⁾ Kapanna hat bereits festgestellt, daß Salzsäure keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.

¹²⁾ Zu gelegentlichen Anfragen von Fachkollegen, ob wir bereit sind, die Arbeitsweise mit den Methoden und Apparaturen für Leitfähigkeits-Messungen und -Titrations mit visueller Beobachtung zu demonstrieren, möchten wir mitteilen, daß wir das hier in Greifswald schon wiederholt getan haben und auch weiterhin gerne tun.

¹⁾ B. 26, 2940 [1893].

nicht empfehlenswert im Hinblick darauf, daß Sulfurylchlorid bekanntlich oberhalb 160° merkbar in seine Komponenten dissoziiert ist²⁾. Auf diese Weise würde man kaum Zusammenhänge zwischen der Konstitution des zur Reaktion gebrachten Systems und seiner Fähigkeit, die Sulfurylchlorid-Molekel nach einer der möglichen Richtungen zu spalten, aufdecken.

Wir haben aus diesem Grunde keinen unserer Versuche bei einer höheren Temperatur als 80° ausgeführt; unter dieser Voraussetzung kann Benzol als inertes Lösungsmittel Verwendung finden, denn wir konnten beim Kochen von Benzol-Sulfurylchlorid-Mischungen auch bei mehrstündiger Dauer keine Reaktion beobachten. Es hat also den Anschein, daß die bei hohen Temperaturen durchgeführten Versuche unter dem Einfluß der Gleichgewichtseinstellung $\text{SO}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ ablaufen, somit nur eine besondere Art der Chlorierung vorstellen.

In der Literatur sind Fälle bekannt, daß auch die Einhaltung von Raumtemperatur in einigen Fällen hinreicht, um glatte Umsetzungen mit Sulfurylchlorid zu bewirken; wir nennen in diesem Zusammenhang die Chlorierung des Acenaphthens zu 5-Chlor-acenaphthen³⁾, jene von Anthracen zu 9.10-Dichlor-anthracen⁴⁾; in beiden Fällen sind unter den obwaltenden Versuchsbedingungen jene Wasserstoffatome ersetzt worden, die auch im Hinblick auf andere Erfahrungen als besonders reaktionsfähig gelten. Das Ziel unserer Versuche war festzustellen, in welcher Weise die Umsetzung des Sulfurylchlorids mit verschiedenen mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen erfolgt, wobei uns in erster Linie Benzol als Lösungsmittel diene. Die Reaktionen mit Acenaphthen und Anthracen haben wir wiederholt, jene aber mit Naphthalin, Pyren, Chrysen und Perylen das erstmal angestellt. Bezüglich der angewandten Mengen an Sulfurylchlorid haben wir insbesondere in jenen Fällen auf entsprechende Dosierung geachtet, wo man auf Grund anderer Erfahrungen höher chlorierte und schwer trennbare Gemische⁵⁾ erwarten durfte.

Die Einwirkung auf Pyren gestattete uns, Monochlor-pyren⁶⁾ aus der Reaktionsflüssigkeit zu isolieren; Perylen lieferte in glatter Reaktion ein Gemenge von dichlorierten Perylenen, Chrysen reagierte überhaupt nicht, während Naphthalin 1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin lieferte. Seine Identität mit dem von Schwarzer⁶⁾ und Everhard⁷⁾ dargestellten (durch Behandeln von Naphthalin mit Chlorgas) 1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin wurde sichergestellt. Wir erhielten trotz Anwendung verschieden großer Mengen an Sulfurylchlorid stets nur 15 bis 20% der theoretisch möglichen Menge an Additionsprodukt. Die Prüfung der benzolischen Rückstands-Lösung auf unverändertes Sulfurylchlorid fiel jedoch stets negativ aus. Um uns einen Einblick in den Verlauf der Reaktion zu verschaffen, haben wir bei einem Versuch die abziehenden Reaktionsgase auf ihre Zusammensetzung untersucht; Substitution sowohl als auch Addition von Chlor muß den Zerfall der Sulfurylchlorid-Molekel in die Teile $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ zur Voraussetzung haben. In den abziehenden Gasen müßten sich gemäß dieser Annahme soviel Mol-Prozente Schwefeldioxyd wiederfinden, als

²⁾ Ullmann, Bd. IX, S. 349 u. B. 16, 602 [1883]

³⁾ Crompton u. Walker, C. 1912 II, 827.

⁴⁾ Barnett, C. 1923 I, 757.

⁵⁾ Goldschmiedt u. Wegscheider, Monatsh. Chem. 4, 238 [1883].

⁶⁾ B. 10, 379 [1877].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 2, 208 [1880].

Mol-Prozente Sulfurylchlorid zur Reaktion kamen. Tatsächlich ergab sich folgendes Bild: SO_2 wurde in einer Menge festgestellt, die 50% der eingesetzten Menge an Sulfurylchlorid entsprach. Da aber, wie schon erwähnt, praktisch die gesamte Menge an Sulfurylchlorid in Reaktion getreten ist, so schließen wir, daß wesentliche Anteile des Naphthalins den SO_2Cl -Rest substituiert haben.

Die Bildung von Sulfonen halten wir unter diesen Umständen für unwahrscheinlich. Die Fortsetzung der Versuche scheint uns in mancherlei Hinsicht wichtig, in erster Linie deshalb, weil ein Zusammenhang zu bestehen scheint zwischen dem Reaktionseintritt eines aromatischen Systems mit Sulfurylchlorid unter den beschriebenen Bedingungen und seiner Hydrierbarkeit mit naszierendem Wasserstoff. Die Tabelle zeigt eine systematische Zusammenstellung der bisher zur Verfügung stehenden Fälle.

Kohlenwasserstoff	Reaktion mit SO_2Cl_2	Hydrierbarkeit
Benzol	—	—
Naphthalin	+	+
Acenaphthen	+	+
Anthracen	+	+
Chrysen	—	—
Pyren	+	+
Perylen	+	+

Sowohl Benzol als auch Chrysen reagiert mit Sulfurylchlorid unter den von uns gewählten Bedingungen nicht; in Übereinstimmung mit diesem Befund wird Benzol durch naszierenden Wasserstoff nicht hydriert. Bezüglich des Chrysens haben wir zumindest keine im Gegensatz zu dieser Auffassung lautende Angabe gefunden.

Wir setzen unsere Versuche fort, um weiteres experimentelles Material zu sammeln und gegebenenfalls die Gültigkeit unserer Auffassung zu erweitern.

Beschreibung der Versuche.

Monochlor-pyren.

2 g Pyren (1 Mol.) werden in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 2 g Sulfurylchlorid (2 Mol.) zugesetzt. Die ursprünglich farblose Lösung wird unmittelbar nach dem Zusatz gelb. Man beläßt 48 Stdn. bei Raumtemperatur und destilliert nachher den größten Teil des Schwefelkohlenstoffs ab, läßt den Rest in einer Schale eindunsten und krystallisiert den Rückstand (2.2 g) 2-mal aus Alkohol um. Die Ausbeute ist gering, sie beträgt 0.4 g an Monochlor-pyren vom Schmp. 119—120°.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Perylen.

5 g Perylen werden in der Hitze unter Rückfluß in 300 ccm Benzol gelöst und mit 5.5 g Sulfurylchlorid in der 3-fachen Menge Benzol versetzt. Die Lösung färbt sich sofort dunkler und gerät in heftiges Sieden unter Ausstoßen von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Nach 5-stdg. Einwirkung werden ungefähr $\frac{2}{3}$ des Benzols abdestilliert, und der Rückstand nach dem

Erkalten aus Xylol umkrystallisiert; trotz Fraktionierung konnte kein einheitlich schmelzendes Produkt isoliert werden. Das zwischen 242° und 280° flüssig werdende Produkt ist nach dem Analysebefund ein Gemisch isomerer Dichlor-perylene.

$C_{10}H_{10}Cl_2$. Ber. C 74.77, H 3.13. Gef. C 73.92, H 2.96.

1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin.

20 g Naphthalin werden in 20 ccm Benzol gelöst und 86 g Sulfurylchlorid zugegeben (8 verfügbare Chloratome). Man beläßt 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbade unter Feuchtigkeitsabschluß und Rückfluß. Der Verlauf der Reaktion ist im Anfang sehr stürmisch. Beim Erkalten krystallisiert das 1.2.3.4-Tetrachlor-tetrahydro-naphthalin in großen Rhomboidern aus, die abgesaugt und mit Ligroin gewaschen werden. Ausbeute: 6.4 g (etwa 15% d. Th.).

Da wir über kein Vergleichspräparat verfügten, haben wir von der aus Toluol umkrystallisierten Substanz eine Chlor-Bestimmung ausführen lassen. Schmp.: 187° (unt. Zers.).

$C_{10}H_6Cl_4$. Ber. Cl 52.55. Gef. Cl 52.73.

Wir haben diesen Versuch mit einer etwas kleineren Menge an Sulfurylchlorid (6 verfügbare Chloratome, bezogen auf die Menge Naphthalin) wiederholt und die abziehenden Gase auf ihre Zusammensetzung untersucht. Zu diesem Zweck wurden die Gase in 10-proz. Lauge aufgefangen, der Gehalt an Schwefeldioxyd jodometrisch, der an Chlor mit Hilfe von Silbernitrat bestimmt. Aus den vorgefundenen Mengen an diesen Bestandteilen haben wir die im theoretischen Teil ausgesprochenen Schlüsse bezüglich des heterogenen Reaktionsverlaufes gezogen.

Die Mikro-elementaranalysen wurden im Laboratorium von Hrn. Prof. Zinke durch Hrn. Dr. K. Scholtis ausgeführt.

236. R. Malachowski, Ethel Bilbel und M. Biliński-Tarasowicz: Über den Mechanismus der Kondensation von Benzylmalonester mit Fumarsäure-ester. Beitrag zur Kenntnis der Michaelischen Reaktion.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Universität Lwów.]

(Eingegangen am 22. April 1936.)

Nach den Ergebnissen einer Untersuchung von Duff und Ingold¹⁾ sollten 2 isomere Tetracarbonsäure-ester entstehen, je nachdem ob Natriumbenzylmalonester mit Brombernsteinsäure-ester, oder mit Fumarsäure-ester kondensiert wird, trotzdem eigentlich zu erwarten wäre, daß sich bei den beiden Kondensationen ein und derselbe Ester der Formel I bildete. Durch Verseifung und Decarboxylierung dieser Tetracarbonsäure-ester wurden 2 verschiedene Tricarbonensäuren erhalten, und zwar lieferte das Kondensationsprodukt mit Brombernsteinsäure-ester eine Säure vom Schmp.

¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1924, 87.